



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 41 36 490 C 2**

⑳ Aktenzeichen: P 41 36 490.2-44
㉑ Anmeldetag: 6. 11. 1991
㉒ Offenlegungstag: 13. 5. 1993
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 30. 4. 2003

㉔ Int. Cl.⁷:
C 08 G 18/10
C 08 G 18/72
C 08 G 18/76
C 08 L 75/04
C 09 J 175/04
B 32 B 7/12
C 09 D 175/04
// C 08 G 18/42, 18/48,
B 32 B 27/06, C 09 K
3/10,
B 65 D 65/40

DE 41 36 490 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉕ Patentinhaber:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉖ Erfinder:
Meckel, Walter, Dipl.-Chem. Dr., 41468 Neuss, DE;
Hänsel, Eduard, Dipl.-Chem. Dr., 40764 Langenfeld,
DE; Ganster, Otto, Dipl.-Chem. Dr., 51519 Odenthal,
DE; Büchner, Jörg, 51467 Bergisch Gladbach, DE

㉗ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 38 15 242 A1
DE 24 38 948 A1

㉘ **Lösungsmittelfreie Beschichtungssysteme**

㉙ Verwendung von lösungsmittelfreien, kurz nach der Herstellung niedrige Migrationswerte liefernden Klebstoffsystemen aus Polyolen und Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren in einem Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 1,05 zu 1 bis 2,0 zu 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere aus Polyolgemischen der mittleren Funktionalität 2,05 bis 2,5 mit mindestens 90 Mol-% sekundären Hydroxylgruppen und Diisocyanaten mit unterschiedlich reaktiven Isocyanatgruppen in einem Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 1,6 zu 1 bis 1,8 zu 1 aufgebaut sind, zur Herstellung von flexiblen Folienverbunden.

DE 41 36 490 C 2

Beschreibung

- [0001] Sowohl aus ökologischen als auch ökonomischen Gründen geht der Trend immer mehr zu lösungsmittelfreien Beschichtungssystemen. Um das gesetzte hohe Niveau der derzeitigen lösungsmittelhaltigen Produkte auch nur annähernd zu erreichen, sind in den letzten Jahren viele Versuche unternommen worden, die Schwachstellen der lösungsmittelfrei anzuwendenden Beschichtungssysteme zu minimieren. Schwachstellen sind naturgemäß in der nicht zur Deckung zu bringenden Forderung nach niedrigem Molekulargewicht, oder anders ausgedrückt niedrigen Viskosität, um den Verzicht auf Lösungsmittel überhaupt erst zu ermöglichen, und dem Wunsch nach der sofortigen Weiterverarbeitung der hergestellten Artikel, um auf eine aufwendige Lagerung und Kontrolle der Artikel zu verzichten. Leicht meßbare Größen in diesem Rahmen sind insbesondere die anfängliche Belastbarkeit durch Stress, die sich als Anfangsfestigkeit beschreiben läßt, die direkte Weiterverarbeitungsprozesse erst nach Erreichen einer gewissen Größe erlaubt.
- [0002] Schwieriger zu beurteilende Kriterien sind die bei Verwendung von niedermolekularen Verbindungen auftretenden Probleme, die sich unter dem Sammelbegriff der Migration zusammenfassen lassen. Hierbei handelt es sich um die Wanderung von niedermolekularen Verbindungen aus der Beschichtung heraus in die Umgebung. Als Hauptverursacher für die Migration werden die monomeren Diisocyanate oder eventuelle niedere Oligomere angesehen.
- [0003] Diese Migration kann zu Beeinträchtigungen, ja in Extremfällen zur vollständigen Verhinderung der Weiterverarbeitung führen. Insbesondere bei Produkten, die dem Kontakt mit Lebensmitteln ausgesetzt sind, werden vom Gesetzgeber strengste Auflagen vorgegeben, denen die hergestellten Artikel genügen müssen, da von diesen migrationsfähigen Verbindungen oder deren Abbauprodukten unter Umständen gesundheitliche Gefährdungen ausgehen können. Außerdem kann sich aus den durch die Folien migrierten Monomeren durch Umsetzung mit umgebender Luftfeuchte eine Polyharnstoffschicht bilden, welche die Siegfähigkeit der Polyethylenlamine erheblich beeinträchtigt und dadurch eine kraftschlüssige Verpackung unmöglich macht.
- [0004] Ein wichtiges Teilgebiet in diesem Rahmen nehmen die Polyurethansysteme ein, die als Beschichtungs-, Dicht- und/oder Klebstoffe eine große Bedeutung erlangt haben. Hierunter stellt die Verwendung der Polyurethane als Klebstoffe für die Herstellung von Verbundfolien einen bedeutenden Anteil dar.
- [0005] Die Herstellung von Verbundfolien für die Verpackungsindustrie nimmt einen immer stärkeren Umfang an, da durch die Kombination von verschiedenen Folien eine Verbundfolie mit Eigenschaften nach Maß aufgebaut werden kann. Polyurethane sind die Klebstoffe der Wahl, da sie eine gute Verbundhaftung der Folien untereinander gewährleisten, geruchsfrei sind und wegen ihrer Transparenz keine optische Beeinträchtigung der zu verpackenden Güter bewirken und hohe thermische Verbundstabilitäten gewährleisten können.
- [0006] Es besteht also in der Industrie der Wunsch nach Systemen, die die oben gestellten Bedingungen, nämlich bei möglichst niedrigen Viskositäten weitgehend migrationsfreie Beschichtungssysteme mit hoher Anfangsfestigkeit zu geben, erfüllen, beziehungsweise nahe kommen. Der Weg der Wahl sind Zweikomponentensysteme, die von niedermolekularen Polyolen und Polyisocyanaten ausgehend auf dem Substrat das polymere Polyurethan erzeugen. Zum raschen Erreichen der Endeigenschaften werden Systeme mit einer über zwei liegenden Gesamtfunktionalität angestrebt, um durch Verzweigung schnell ein hochmolekulares System zu erreichen.
- [0007] Auf der Polyolseite lassen sich geeignete Produkte relativ leicht bereitstellen, während die Herstellung geeigneter Polyisocyanate noch große Schwierigkeiten bereitet. Da bei den Zweikomponentensystemen immer mit einem Isocyanatüberschuß gearbeitet wird, und somit Isocyanatgruppen enthaltende Komponenten am Ende der Reaktion im Überschuß vorliegen und anschließend nur durch Reaktionen mit der immer vorhandenen Luft- und/oder Substratfeuchtigkeit abreagieren, können diese bis zur endgültigen Isocyanatfreiheit zu Migrationen Anlaß geben.
- [0008] In der Patentliteratur finden sich viele Beispiele, die sich mit dieser Problematik auseinandersetzen. Die besten Ansatzpunkte zur Lösung sind der Einsatz von Polyisocyanaten mit unterschiedlich reaktiven Isocyanatgruppen, die eine weitgehende Minimierung der niedermolekularen Spezies gewährleisten, aber noch Wünsche offen lassen. So stellt das Abdestillieren, beziehungsweise Extrahieren von Monomeren einen gangbaren, aber technisch aufwendigen Schritt dar, der zudem im Falle der Destillation nur bei leicht flüchtigen Substanzen zum Erfolg führt, und auch hier noch ein, wenn auch geringer Restmonomergehalt im Produkt verbleibt.
- [0009] Es wurde auch die spezifische Reaktion der Monomeren mit monofunktionellen Alkoholen vorgeschlagen (DE-OS 24 14 391, DE-OS 24 14 413), die jedoch noch Wünsche offen läßt, da diese Reaktion nicht für alle Anwendungsbereiche erfolgreich ist, da sie zu einem Verlust an Funktionalität führt und durch Reaktion der Monomeren mit, dem niedermolekularen Monoalkohol ein niedermolekulares, eventuell migrationsfähiges Produkt gebildet wird. In der EP-Patentschrift 150444 wird die Verwendung von Polyisocyanatgemischen vorgeschlagen, die zwar die Minimierung von leichtflüchtigem Toluylendiisocyanat bewirkt, aber auf der anderen Seite monomeres 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat einführt, was keine vollständig befriedigende Lösung darstellt, auch verursacht die Herstellung solcher Produkte einen bedeutenden analytischen Aufwand, da der Erfolg des Verfahrens nur bei Einhaltung bestimmter Randbedingungen in Bezug auf den Isocyanatgehalt vor Zugabe des zweiten Diisocyanates gegeben ist.
- [0010] Es besteht demnach nach wie vor der Wunsch nach Systemen mit niedriger Viskosität, die gute Anfangsfestigkeiten aufweisen und nach Herstellung in kurzer Zeit migrationsfreie Produkte ergeben.
- [0011] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von lösungsmittelfreien, kurz nach der Herstellung niedrige Migrationswerte liefernden Klebstoffsystemen aus Polyolen und Isocyanatgruppen enthaltenden Präpolymeren in einem Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 1,05 zu 1 bis 2,0 zu 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Isocyanatgruppen enthaltenden Präpolymere aus Polyolgemischen der mittleren Funktionalität 2,05 bis 2,5 mit mindestens 90 Mol.-% sekundären Hydroxylgruppen und Diisocyanaten mit unterschiedlich reaktiven Isocyanatgruppen in einem Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 1,6 zu 1 bis 1,8 zu 1 aufgebaut sind, zur Herstellung von flexiblen Folienverbunden.
- [0012] Es hat sich überraschend gezeigt, daß sich die Verzweigung im Isocyanatgruppen enthaltenden Präpolymeren besonders günstig auswirkt und daher solche Präpolymere besonders für lösungsmittelfreie Systeme geeignet sind. Solche Systeme geben bereits nach kurzer Zeit migrationsfreie Beschichtungs-, Kleb- oder Dichtstoffe mit hoher Anfangs-

festigkeit.

[0013] Bausteine für die erfindungsgemäßen Isocyanatgruppen enthaltenden Präpolymere sind unsymmetrisch substituierte Diisocyanate, wie beispielsweise Alkylbenzoldiisocyanate, bei denen eine Isocyanatgruppe orthoständig zur Alkylgruppe ist, vorzugsweise 2,4-Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanate mit einem Gehalt von mindestens 90% des 2,4'-Isomeren, alkylsubstituierte Diphenylmethandiisocyanate bei denen eine Isocyanatgruppe in Nachbarschaft zu der Alkylgruppe steht (DE-OS 29 35 318) oder 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethylcyclohexan (IPDI). Ganz besonders bevorzugte Diisocyanate sind 2,4-Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanate mit mindestens 90 Gew.-% des 2,4'-Isomeren und IPDI.

[0014] Neben den Diisocyanaten werden vorzugsweise bi- und trifunktionelle Polyester, Polyether und/oder Polyetherester mit einem Molekulargewicht von 200 bis 6000, vorzugsweise 400 bis 3000 eingesetzt, die in bekannter Weise aus aliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren, wie beispielsweise Adipinsäure und/oder ortho-, iso- und/oder Terephthalsäure und Glykolen wie Ethylen-, 1,2-Propylen-, 1,4-, 1,3-Butylen- und/oder 1,6-Hexylenglykol, oder auch Diethylenglykol, Neopentylglykol und/oder 1,4-Cyclohexandimethanol durch Schmelz kondensation erhalten werden, wobei mindestens 80 Mol.-% der Hydroxyfunktionen sekundärer Natur sein sollen.

[0015] Für das Erreichen der erfindungsgemäßen Verzweigung sind geringe Mengen an beispielsweise Trimethylolpropan oder Glycerin mitzuverwenden.

[0016] Ebenfalls zu erwähnen sind hier Hydroxylpolyester der Kohlensäure und mit geringen Anteilen auch die 5-Hydroxycapronsäure.

[0017] Die Hydroxylpolyetherpolyole werden in bekannter Weise durch Anlagerung von Ethylen- und/oder Propylenoxid an vorwiegend bi- beziehungsweise trifunktionelle Starter wie beispielsweise Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol, Bisphenol A beziehungsweise Trimethylolpropan oder Glycerin erhalten. Polytetramethylenetherglykole sind ebenfalls einsetzbar. Auch bei den Polyetherpolyolen sind die Molekulargewichte in weiten Grenzen variierbar, bevorzugt wird ein Bereich von 200 bis 3000, besonders bevorzugt 250 bis 2500.

[0018] Polyetherester wie sie durch Reaktion der oben genannten Verbindungen aus der Klasse der Dicarbonsäuren, Glykole und Polyetherglykole erhalten werden (vergleiche DE-OS 34 37 915) sind ebenfalls einsetzbar.

[0019] Ganz besonders bevorzugt sind Polyetherpolyole mit vorwiegend sekundären Hydroxylgruppen, die durch Proxymylierung der oben genannten Starter erhalten werden.

[0020] Die Funktionalität der gesamten Polyolmischung soll zwischen 2,05 und 2,50, vorzugsweise zwischen 2,06 und 2,40 liegen und berechnet sich additiv aus der Summe der Produkte aus den Molenbrüchen der Einzelkomponenten und ihrer Funktionalität. So ergibt sich beispielsweise eine Gesamtfunktionalität eines Polyolgemisches aus 1,5 Mol eines bifunktionellen und 0,5 Mol eines trifunktionellen Polyols zu:

$$f = 1,5/(1,5 + 0,5) \cdot 2 + 0,5/(1,5 + 0,5) \cdot 3 = 2,25$$

[0021] Die Herstellung der Isocyanatgruppen enthaltenden Präpolymers erfolgt in normalen Rührkesseln, indem bei Temperaturen von 40 bis 100, vorzugsweise 60–90°C die Polyole zu den Diisocyanaten zudosiert werden, und die Reaktion bis zur Erreichung eines konstanten Isocyanatgehalts von 0,8 bis 8,0, vorzugsweise 1,5 bis 7,5 Gew.-% geführt wird.

[0022] Es kann aber auch von Vorteil sein, daß die Reihenfolge der Polyole bei Verwendung von Polyolgemischen so erfolgt, daß die Polyole, die primäre Hydroxylgruppen und/oder eine über zwei liegende Funktionalität aufweisen zuerst mit den Diisocyanaten umgesetzt werden und dieses Voraddukt anschließend mit den restlichen Diolen, die nun nur noch sekundäre Hydroxylgruppen aufweisen sollen, umgesetzt.

[0023] Die so hergestellten Isocyanatgruppen enthaltenden Präpolymere stellen wertvolle Produkte dar, um in Kombination mit beliebigen Polyester- und/oder Polyether- und/oder Polyetheresterpolyolen, die beispielsweise noch Urethan- und/oder Harnstoffgruppen enthalten können mit gegebenenfalls niedermolekularen Polyolen zu Produkten mit hoher Anfangsfestigkeit und niedrigen Migrationswerten reagieren, die als Beschichtungs-, Dicht- oder Klebstoffe Einsatz finden.

[0024] Besonders bevorzugte Polyole sind Polyesterpolyole mit einem Molekulargewicht von 500 bis 1500, die einen Anteil von mindestens 30 Mol.-% an aromatischen Dicarbonsäuren, insbesondere Isophthalsäure enthalten und durch Mitverwendung von Trimethylolpropan einen geringen Verzweigungsgrad aufweisen.

[0025] Hierbei wird das Verhältnis von Isocyanatgruppen zu Isocyanatreaktiven Gruppen zwischen 1,05 zu 1 und 2,0 zu 1, vorzugsweise 1,1 zu 1 und 1,6 zu 1 gehalten.

[0026] Besonders sind diese Systeme zur Herstellung von Verbundfolien geeignet, die einen breiten Einsatz für die Verpackung von beispielsweise Lebensmitteln aller Art gefunden haben.

[0027] Die Mischung der Polyol- und Polyisocyanatkomponente ist naturgemäß nicht lagerfähig. Eine durch inniges Vermischen der Reaktionspartner hergestellte Mischung ist in der Regel bei 20°C und 50% Luftfeuchtigkeit 0,25 bis 12 Stunden verarbeitungsfähig, je nach Auswahl der Reaktionspartner und der stöchiometrischen Mischungsverhältnisse. Bevorzugt ist kontinuierliches, maschinell geregeltes Mischen der beiden Reaktionspartner kurz vor dem Zeitpunkt der Applikation auf die Folie. Je nach Viskosität der Reaktionspartner erfolgt das Mischen bei erhöhter Temperatur, um gut zu verarbeitende Viskositäten zu erhalten. Möglich sind Verarbeitungstemperaturen bis 100°C, bevorzugt bis 80°C besonders bevorzugt von 20 bis 50°C.

[0028] Die lösungsmittelfreie Applikation der Klebstoffmischung erfolgt durch eine Kombination von Auftrags-, Kaschier- und Wickelsystemen, wie zum Beispiel eine "VARICOATER LF"-Anlage der Fa. Windmöller und Hölscher, Lengerich oder eine "POLYTEST 440" LF-Kaschieranlage der Fa. Polytype in Freiburg, Schweiz.

[0029] Zu weiteren Einzelheiten der Herstellung von Verbundfolien vergleiche auch DE-OS 25 49 227 oder H. Hinsken in Kunststoffe 77, 461 (1987). Als Auftragsmenge werden, abhängig vom Auftragsverfahren, Folientyp und Bedingungen, wie z. B. Druckfarben, ca. 0,8 bis 8,0, bevorzugt 1,0 bis 4,0 g/m² Klebstoff aufgetragen.

[0030] Als klebtechnische Hilfs- und/oder Zusatzstoffe kann die Mischung z. B. Reaktionsbeschleuniger, wie bei-

DE 41 36 490 C 2

spielsweise Zinn-IV-Verbindungen oder tertiäre Amine, Füllstoffe, Weichmacher oder Gleitmittel und Pigmente enthalten.

[0031] Möglich ist auch der Zusatz von dem Fachmann bekannten Stabilisatoren, Lichtschutzmitteln und Feuchtigkeitsadsorbentien. Zur Verbesserung bestimmter Klebeigenschaften können dem Klebstoff auch Haftvermittler, wie z. B. Silane zugesetzt werden.

[0032] Der Gegenstand der Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele näher erläutert werden.

Beispiele

10

Polyole

P-1

15 Polypropylenetherglykol vom Molekulargewicht 1000
Hydroxylzahl 112 > 98% sek. Hydroxylgruppen

P-2

20 Polypropylenetherglykol vom Molekulargewicht 215
Hydroxylzahl 522 > 98% sek. Hydroxylgruppen

P-3

25 Polypropylenethertriol vom Molekulargewicht 450
Hydroxylzahl 375 > 98% sek. Hydroxylgruppen

P-4

30 Hydroxylpolyester aus Adipinsäure und Isophthalsäure im molaren Verhältnis 1 zu 1 und Diethylenglykol vom Molekulargewicht 1000
Hydroxylzahl 112, Säurezahl 0,7

P-5

35 Hydroxylpolyester vom Molekulargewicht 400 aus o-Phthalsäure und Diethylenglykol
Hydroxylzahl 280, Säurezahl 0,6

P-6

40 Trimethylolpropan
Hydroxylzahl 1250 Funktionalität 3,0

P-7

45 Hydroxylpolyester vom Molekulargewicht 1000 aus Adipinsäure und Neopentylglykol
Hydroxylzahl 112, Säurezahl 0,8

Polyisocyanate

50

I-1

2,4-Toluylendiisocyanat

I-2

55

Diphenylmethandiisocyanat mit mehr als 92% des 2,4'-Isomeren

I-3

60 1-Isocyanatomethyl-3-Isocyanato-1,5,5-trimethylcyclohexan (IPDI)

I-4

65 NCO-Präpolymer aus I-1 und P-2; NCO-Gehalt 20,5%

Herstellung der Präpolymere

[0033] Die gesamte Polyolmischung wird zu der Diisocyanatmenge derart gegeben, daß die Temperatur zwischen 70

DE 41 36 490 C 2

und 80°C liegt. Unter Rühren wird die Reaktion bis zum Erreichen eines konstanten NCO-Wertes zu Ende geführt.

	Polyol (g)	Funktio- nalität	Iso (g)	NCO/ OH	NCO (%)	Visko- sität (Pas/ 50° C)	Mono- mer geh. (%)	
A	548 P-1							5
	76 P-2	2,1	316 I-1	1,73	6,1	17	0,04	10
	45 P-3							15
B	406 P-1							
	129 P-2	2,1	502 I-2	1,73	6,01	140	0,4	20
	49 P-3							
C	530 P-1							25
	102 P-2	2,0	299 I-1	1,72	6,07	13,1	0,03	
D	364 P-1							30
	137 P-2	2,0	430 I-2	1,72	5,97	81,6	0,5	

Herstellung der Klebstoffmischungen

[0034] Die Polyolkomponenten werden, wenn notwendig intensiv gemischt und mit der Polyisocyanatkomponente bei 40°C gemischt und sofort verarbeitet. Unter der Kennzahl (KZ) ist das molare Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen angegeben.

DE 41 36 490 C 2

PA/PE = Verbund 1

PP/PE = Verbund 2

PETP/PE = Verbund 3

PETP/ALU = Verbund 4

ALU/PE = Verbund 5

Auftragsmenge 2–3 g Klebstoff pro m².

[0035] Die Auswahl der Prüfmuster erfolgt aus mindestens 20 m langen, um eine Hülse gewickelten Laminat von 30–100 cm Bahnbreite. Die Prüfmuster werden nach Abwickeln von 5 Wickellagen aus der Mitte der Verbundfolienbahn ausgeschnitten.

[0036] Die Verbundfestigkeitsprüfungen erfolgen jeweils 24 Stunden, 72 Stunden und 1 Woche nach der Herstellung der Folien. Vom Zeitpunkt der Herstellung werden die Folien in einem klimatisierten Raum bei 23°C und 50% Luftfeuchte gelagert.

Prüfungsdurchführung

[0037] Je 15 mm breite Streifen der Lamine werden mit der Schlagschere auf ca. 30 cm Länge kantenparallel geschnitten. Die Verbundprüfung erfolgt als T-Schälung in Anlehnung an DIN 53289 mit einer VNGG-Prüfmaschine der Fa. Brugger, München, mit 100 mm/min Abzugsgeschwindigkeit auf mindestens 10 cm Prüflänge. Die Angaben erfolgen in Newton/15 mm. Alle Ergebnisse sind Mittelwerte aus Doppelbestimmungen.

	Verbund 1	Verbund 2	Verbund 3
	24h/72h/7d	24h/72h/7d	24h/72h/7d
M-1	0,2/3,0/3,9	0,2/5,5/5,9	0,2/2,2/2,1
M-1a	< 0,2/0,3/2,3	< 0,2/2,0/2,0	< 0,2/0,2/0,2
M-2	0,6/4,0/4,0	1,5/5,1/6,0	2,5/4,1/4,3
M-2a	0,2/3,4/3,7	0,3/4,4/4,5	1,1/3,4/3,8
M-2b	3,0/3,6/3,5	-	-

	Verbund 4	Verbund 5
	24h/72h/7d	24h/72h/7d
M-1	0,2/2,1/1,9	0,2/2,6/2,5
M-1a	< 0,2/0,2/0,2	< 0,2/1,1/0,9
M-2	3,1/6,3/6,2	0,6/6,7/7,1
M-2a	1,0/3,8/4,5	0,2/3,8/5,8

[0038] Die Beispiele M-1a und M-2a und M-2b sind nicht erfindungsgemäß; wie man sieht, sind die Festigkeiten bei Einbau der höheren Funktionalität in das Präpolymer höher.

Migrationsuntersuchungen an Verbund 1

[0039] Die Bestimmung der Monomermigration von aromatischen Polyisocyanaten erfolgt in Anlehnung an die Methode nach Paragraph 35 LMBG (bestimmt werden primäre aromatische Amine). Der zu untersuchende Folienverbund wird als Rollenmuster im Klimaraum bei 23°C und 50% rel. Feuchte gelagert. Nach 1, 2, 3, . . . 10 Tagen werden jeweils 10 Lagen Folienbahn abgewickelt und je zwei Prüflinge a 200 mm × 200 mm zur Herstellung der Prüfbeutel entnommen.

[0040] Die Prüfbeutel (145 × 145 mm) werden mit 100 ml destilliertem Wasser, beziehungsweise 100 ml 3-%iger Essigsäure gefüllt, verschweißt und bei 70°C für zwei Stunden gelagert. Unmittelbar nach der Lagerung werden die Beutel entleert und die Prüflebensmittel auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0041] Der Nachweis der migrierten Polyisocyanate erfolgt durch Diazotierung der im Prüflebensmittel vorhandenen aromatischen Amine und anschließende Kupplung mit N-(1-Naphthyl)ethylendiamin. Zur quantitativen Bestimmung werden die Extinktionswerte der Kupplungskomponente gegen die jeweilige O-Probe vermessen, und die Werte anhand einer Eichkurve in µg Aniliniumhydrochlorid/50 ml Prüflebensmittel umgerechnet.

DE 41 36 490 C 2

	Tage	Prüflebensmittel: dest. Wasser			3%ige Essigsäure		
		M-1	M-2	M-2b	M-1	M-2	M-2b
5							
	1	0,3	1,6	41	0,8	2,3	70
	2	0	0,9	23	0	0,9	32
10	3	0	0	18	0	0	22
	4	0	0	9,5	0	0	13
	7	0	0	3,5	0	0	3,5
15	8	0	0	3,5	0	0	1,8
	9	0	0	1	0	0	0,6
	10	0	0	0	0	0	0

20 [0042] Wie man sieht, sind die erfindungsgemäß Verbunde nach drei Tagen migrationsfrei.

Patentansprüche

- 25 1. Verwendung von lösungsmittelfreien, kurz nach der Herstellung niedrige Migrationswerte liefernden Klebstoffsystemen aus Polyolen und Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren in einem Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 1,05 zu 1 bis 2,0 zu 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere aus Polyolgemischen der mittleren Funktionalität 2,05 bis 2,5 mit mindestens 90 Mol-% sekundären Hydroxylgruppen und Diisocyanaten mit unterschiedlich reaktiven Isocyanatgruppen in einem Verhältnis der Isocyanatgruppen zu Hydroxylgruppen von 1,6 zu 1 bis 1,8 zu 1 aufgebaut sind, zur Herstellung von flexiblen Folienverbunden.
- 30 2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das zum Aufbau der Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere verwendete Polyol eine Mischung eines di- und trifunktionellen Polyols ist.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das zum Aufbau der Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere verwendete Diisocyanat 2,4-Toluylendiisocyanat ist.
- 35 4. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das zum Aufbau der Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere verwendete Diisocyanat ein Diphenylmethandiisocyanat mit mehr als 90% des 2,4'-Isomeren ist.
5. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das zum Aufbau der Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere verwendete Diisocyanat IPDI ist.